



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Estudio de la actividad de especies Ir(III)-NSiN en la
hidrosililación de dióxido de carbono

Autor:

Jefferson Guzmán Velasco

Director:

Francisco José Fernández Álvarez

Facultad de Ciencias

2016

Resumen:

El desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la transformación de dióxido de carbono en sustancias químicas de valor añadido de forma sostenible puede considerarse como uno de los principales objetivos de la química actual. En este contexto, la hidrosililación de CO₂ representa una alternativa termodinámicamente favorable.

En el presente trabajo se ha estudiado la influencia del silano en la actividad y selectividad del complejo [Ir(H)(CF₃CO₂)(NSiN)(coe)] como precursor catalítico en reacciones de hidrosililación de dióxido de carbono.

En primer lugar, se realizó la síntesis y caracterización de dicho complejo siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía. A continuación, se realizaron los estudios catalíticos, identificando los productos finales de las reacciones mediante espectroscopía de RMN. Se observó que la naturaleza del silano influencia la actividad y selectividad de este proceso, aunque no es sencillo establecer una regla general de comportamiento.

Por último, se estudió la reacción de hidrosililación de ¹³CO₂ con HSiMe₂Ph, lo cual permitió observar algunos intermedios de reacción y/o posibles especies durmientes con una molécula de ¹³CO₂ coordinada al centro metálico.

Abstract:

The development of sustainable technologies which would allow the transformation of carbon dioxide into value added chemicals could be considered one of the main goals of the present-day chemistry. In this context, the hydrosilylation of CO₂ represents a thermodynamically favorable alternative.

This work includes the study of the influence of the silane on the catalytic activity and selectivity when using complex [Ir(H)(CF₃CO₂)(NSiN)(coe)] as catalyst precursor for CO₂ hydrosilylation.

Firstly, the synthesis and characterization of the catalyst precursor was performed as described in literature. Secondly, catalytic studies were performed. The reaction products were identified by NMR spectroscopy. The nature of the silane influences the activity and selectivity of this process. However, it is not easy to establish a general behaviour.

Finally, the reaction of ¹³CO₂ with HSiMe₂Ph in the presence of the iridium catalyst was studied, which allowed to observe some reaction intermediates and/or resting species with an Ir-¹³CO₂ bond.

Índice

1. Introducción y Objetivos	1
1.1. Introducción	1
1.2. Objetivos	3
2. Discusión de Resultados	4
2.1. Síntesis del precursor catalítico $[\text{Ir}(\text{H})(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{NSiN})(\text{coe})]$	4
2.1.1 Preparación del precursor del ligando	4
2.1.2 Preparación de los complejos $[\text{Ir}(\text{H})(\text{X})(\text{NSiN})(\text{coe})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CF}_3\text{CO}_2$)	6
2.2. Estudio de la influencia del silano en la hidrosililación del CO_2 catalizada por el complejo 3	11
2.3. Reacción de $^{13}\text{CO}_2$ con HSiMe_2Ph en presencia del complejo 3	16
3. Conclusiones	19
4. Parte Experimental	19

Abreviaturas

APT	<i>Attached Proton Test</i>
ⁿ BuH	n-Butano
BuLi	Butil litio
c	Cuartete
catal.	Catalizador
coe	Cicloocteno
d	Doblete
Et	Etilo
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HMQC	<i>Heteronuclear Multiple Quantum Coherence</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
J	Constante de acoplamiento
m	Multiplete
Me	Metilo
NSiN	bis(4-metilpiridin-2-iloxi)metilsililo
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
py	Piridina
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Singlete
solv	Disolvente
THF	Tetrahidrofurano
δ	Desplazamiento químico

1. Introducción y Objetivos

1.1. Introducción

El desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la transformación sostenible de dióxido de carbono en sustancias químicas de valor añadido puede considerarse como uno de los objetivos a corto plazo de la química actual.^{1,2} Existe un consenso general al afirmar que la catálisis podría desempeñar un papel clave para alcanzar este objetivo. En este sentido, cabe mencionar que en los últimos años se ha producido un gran avance en el desarrollo de sistemas catalíticos efectivos para dicho propósito.^{1,2} Entre ellos se encuentran la reducción catalítica de CO₂ a formiato, metanol, metano, etc., utilizando para ello hidrógeno, alcoholes, boranos o hidrosilanos como agentes reductores, así como electrocatalizadores.³

La reducción de CO₂ con hidrosilanos constituye un ejemplo de transformación termodinámicamente favorecida, pudiendo realizarse empleando condiciones de reacción suaves.^{3b} No obstante, esta reacción se enfrenta a un importante reto: la ausencia de selectividad. En efecto, sililformiatos, bis-sililacetales, metoxisilanos y metano pueden obtenerse en cantidades relativas variables como productos de estos procesos de reducción de CO₂ (Esquema 1).^{3b,4} Por tanto, no sólo la actividad, sino también la selectividad es un parámetro a tener en cuenta en el diseño de un catalizador para la reducción de CO₂ con hidrosilanos. Cabe mencionar que en estos últimos años se han publicado algunos ejemplos de sistemas catalíticos efectivos en la reducción de CO₂ con hidrosilanos que permiten obtener selectivamente sililformiatos,^{5,6} bis-sililacetales,⁷ metoxisilanos⁸ o metano⁹.

¹a) M. Aresta en *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, (Ed.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, 2010.

²a) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, 256, 1384-1405.

³ Para una perspectiva general sobre la reducción catalítica de CO₂, véase: a) L. Wu, Q. Liu, R. Jackstell, M. Beller, *Top. Organomet. Chem.*, 2016, 53, 279-304. Sobre la hidrosililación de CO₂: b) F. J. Fernández-Álvarez, A. M. Aitani, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4, 611-624.

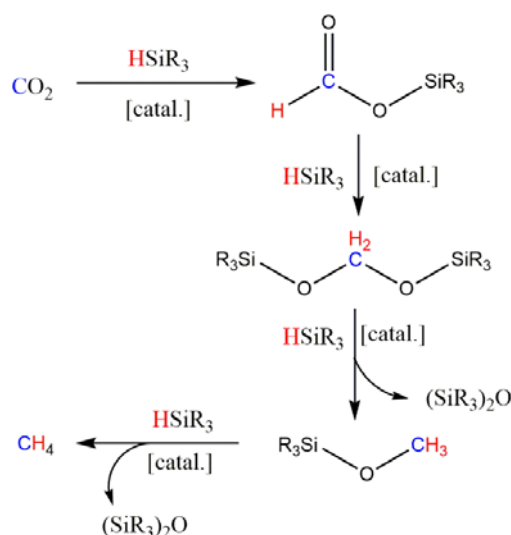
⁴ a) T. T. Metsänen, M. Oestreich, *Organometallics*, 2015, 34, 543-546. b) A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, L. Castro, L. Maron, O. Eisenstein, *Chem. Sci.*, 2013, 4, 2152-2162.

⁵ Ejemplos de catalizadores basados en Ru, v.: a) G. Süß-Fink, J. Reiner, *J. Organomet. Chem.*, 1981, 221, C36-C38. Basados en Rh, v.: b) S. Itagaki, K. Yamaguchi, N. Mizuno *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, 366, 347-352. Basados en Co, v.: c) M. L. Scheuermann, S. P. Semproni, I. Pappas, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.*, 2013, 53, 9463-9465.

⁶ Ejemplos de catalizadores basados en Zn, v.: a) W. Sattler, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 17462-17465. Basados en Cu, v.: b) L. Zhang, J. Cheng, Z. Hou, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 4782-4784. Basados en Ni, v.: c) L. González Sebastián, M. Flores-Alamo, J. J. Garcia, *Organometallics*, 2015, 34, 763-769.

⁷ Y. Jiang, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 7751-7760.

⁸ T. C. Eisenschmid, R. Eisenberg, *Organometallics*, 1989, 8, 1822-1822.



Esquema 1. Reducción catalítica del CO₂ con hidrosilanos

En este contexto, cabe mencionar que nuestro equipo de investigación ha desarrollado recientemente una serie de complejos de iridio(III) del tipo [Ir(H)(X)(NSiN)(coe)] (X = Cl, CF₃SO₃, CF₃CO₂) (coe = *cis*-cicloocteno; NSiN = *fac*-bis(4-metilpiridin-2-iloxi)metilsililo o *fac*-bis(piridin-2-iloxi)metilsililo) que han sido estudiados como precursores catalíticos en procesos de reducción de CO₂ con hidrosilanos.¹⁰ De todos ellos, la especie que ha demostrado dar lugar al sistema catalítico de mayor actividad y selectividad ha sido el complejo [Ir(H)(CF₃CO₂)(NSiN)(coe)] (NSiN = *fac*-bis(4-metilpiridin-2-iloxi)metilsililo) (Figura 1).¹¹

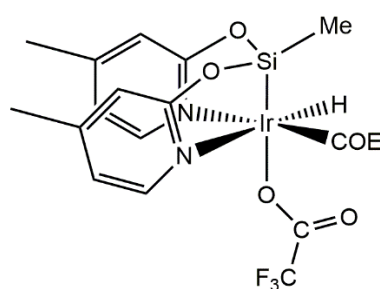


Figura 1. Estructura del precursor catalítico empleado en este trabajo

⁹ a) S. Park, D. Bézier, M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 11404-11407. b) R. J. Wehmschulte, M. Saleh, D. R. Powell, Organometallics, 2013, 32, 6812-6819.

¹⁰ a) R. Lalrempuia, M. Iglesias, V. Polo, P. J. Sanz Miguel, F. J. Fernández-Álvarez, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 12824-12827. b) E. A. Jaseer, M. N. Akhtar, M. Osman, A. Al-Shammari, H. B. Oladipo, K. Garcés, F. J. Fernández-Álvarez, S. Al-Khattaf, L. A. Oro, Catal. Sci. Technol., 2015, 5, 274-279.

¹¹ A. Julián, E. A. Jaseer, K. Garcés, F. J. Fernández-Álvarez, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, L. A. Oro, Catal. Sci. Technol. 2016, 6, 4410-4417.

Los estudios realizados hasta el momento se limitaban a reacciones que empleaban $\text{HSiMe(OSiMe}_3)_2$ como reductor y como disolvente. En este trabajo se pretende clarificar la influencia del silano en la actividad y selectividad del sistema catalítico anteriormente mencionado. Además, se realizarán estudios de las reacciones empleando $^{13}\text{CO}_2$ con la intención de detectar alguno de los intermedios del proceso catalítico.

1.2. Objetivos

Este trabajo de fin grado (TFG) posee dos tipos de objetivos claramente diferenciados: objetivos académicos y objetivos científicos.

Objetivos académicos:

1. Aprender las técnicas de trabajo en atmósfera inerte como son el manejo de la línea de vacío/argón y técnicas de Schlenk y empleo de la caja seca.
2. Adquirir experiencia en la determinación estructural y caracterización de los productos de una reacción química.
3. Aprender a consultar bibliografía científica.
4. Aprender a reproducir una síntesis química a partir de datos bibliográficos.
5. Adquirir experiencia de trabajo en equipo.
6. Aprender a redactar una Memoria de investigación y a presentar públicamente los resultados de un trabajo de investigación.

Objetivos científicos:

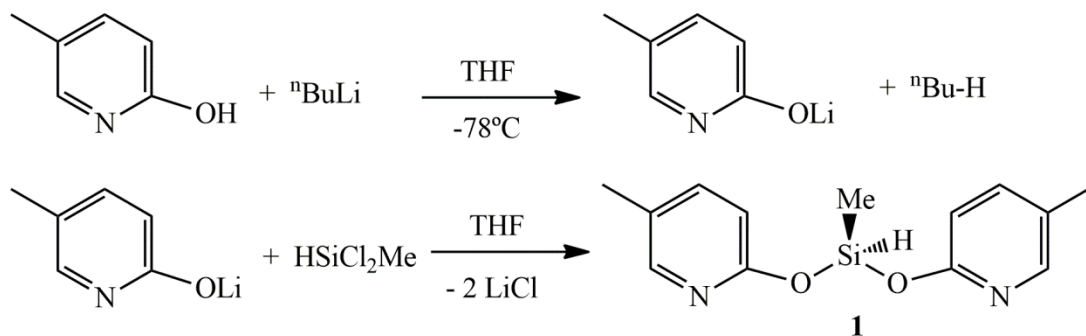
1. Estudiar la influencia de la naturaleza del hidrosilano en la actividad de procesos de hidrosililación de CO_2 catalizados por especies de iridio con ligandos tipo NSiN .
2. Identificar las especies intermedias y todos y cada uno de los productos finales en cada una de las reacciones catalíticas.

2. Discusión de Resultados

2.1. Síntesis del precursor catalítico $[\text{Ir}(\text{H})(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{NSiN})(\text{coe})]$

2.1.1. Preparación del precursor del ligando

El compuesto bis(4-metilpiridin-2-iloxi)metilsilano (**1**) ha sido utilizado como precursor del ligando tridentado monoaniónico bis(4-metilpiridin-2-iloxi)metilsililo (NSiN).¹¹ Dicho ligando presenta propiedades interesantes entre las cuales destacan la geometría en torno al átomo de silicio, que favorece su coordinación *fac* al centro metálico; y el efecto labilizador que ejerce el grupo sililo sobre el ligando en posición *trans* al mismo. La síntesis de **1** (Esquema 2) es llevada a cabo por reacción de dos equivalentes de 4-metilpiridin-2-olato de litio con un equivalente de HSiCl_2Me en THF a -78°C . Previamente el compuesto 4-metilpiridin-2-olato de litio empleado en esta reacción fue preparado mediante el tratamiento de 4-metilpiridin-2-ol con un equivalente de $^n\text{BuLi}$. Así, el compuesto **1** fue aislado como un líquido aceitoso, incoloro, y sensible a la humedad debido a la reactividad de los enlaces Si-O-C, susceptibles a la hidrólisis.



Esquema 2. Síntesis del compuesto **1**

Este compuesto ha sido caracterizado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si . Los espectros de RMN de ^1H de **1** en C_6D_6 presentan tres señales en la región de los protones aromáticos a δ 7.87, 6.48 y 6.26 ppm (Figura 2), cada una de ellas integra para dos protones, lo cual está de acuerdo con la equivalencia de los dos anillos heterocíclicos, observándose un cuartete a δ 6.13 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$) que integra para un protón y que corresponde al enlace Si-H (Figura 3). Además, se observa un singlete a δ 1.74 ppm que integra para seis protones asignado a

los protones de los grupos metilo de ambos heterociclos, y un doblete a δ 0.88 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz) y que integra para tres protones correspondiente a los protones del grupo metilo unido al átomo de silicio (Figura 4).

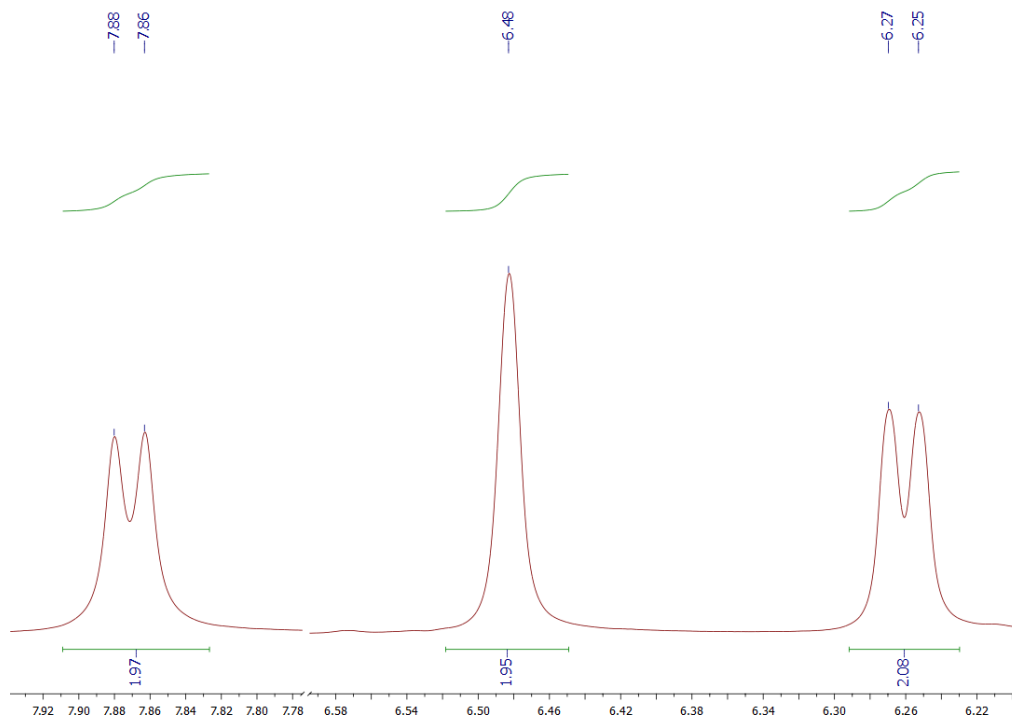


Figura 2. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1**: zona de los protones aromáticos

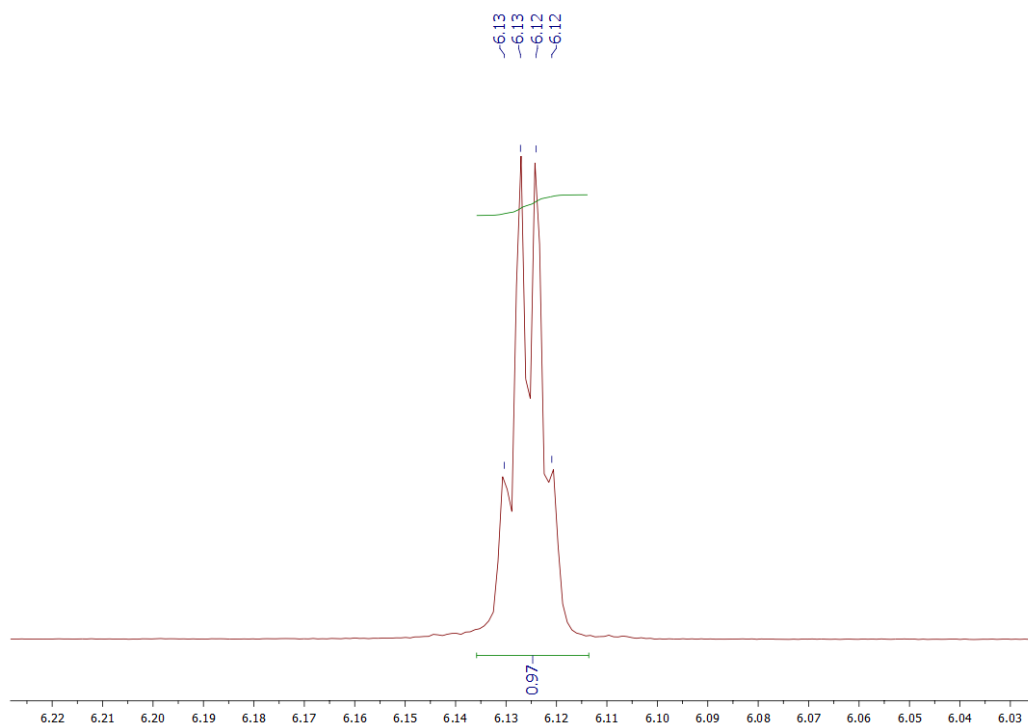


Figura 3. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1**: resonancia correspondiente al Si-H

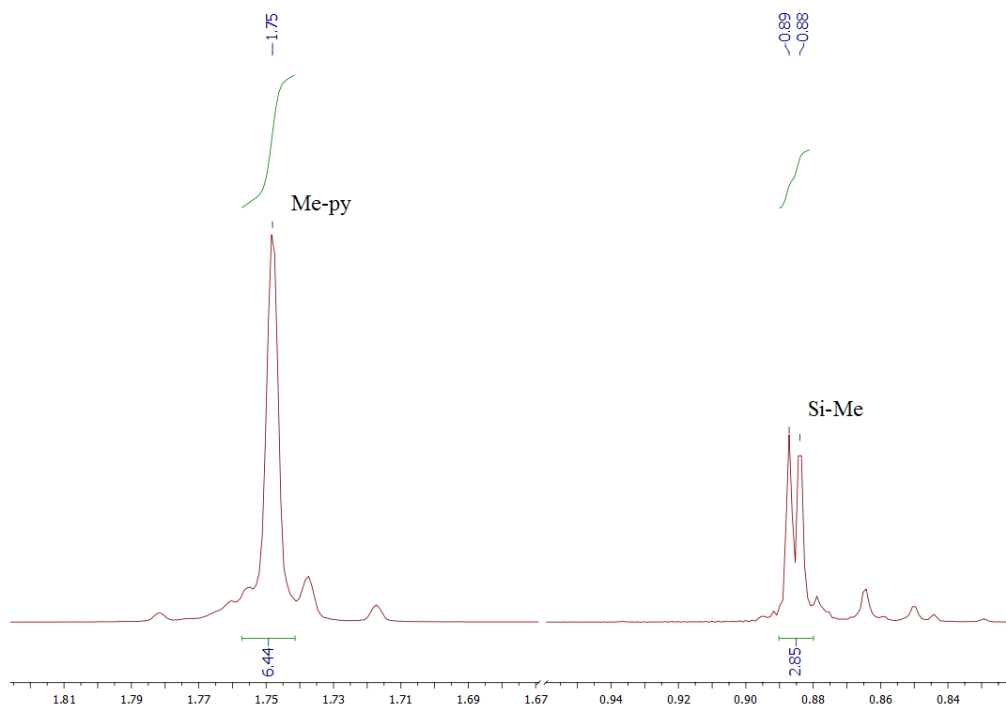
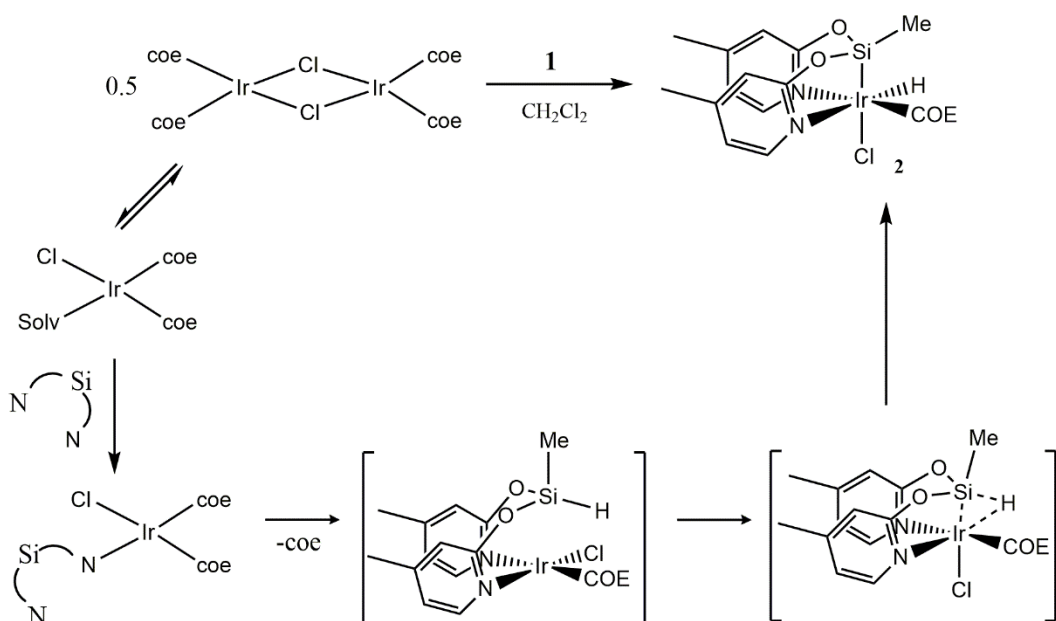


Figura 4. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1**: señales de los protones *Me-Py* y *Si-Me*

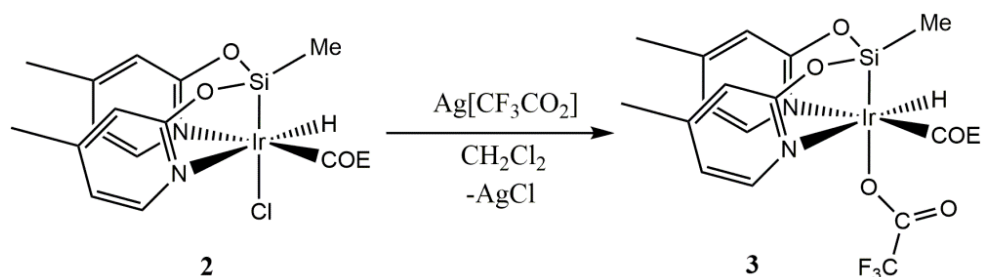
2.1.2. Preparación de los complejos $[\text{Ir}(\text{H})(\text{X})(\text{NSiN})(\text{coe})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CF}_3\text{CO}_2$)

Una vez sintetizado el precursor del ligando, compuesto **1**, se llevó a cabo su reacción con la especie dinuclear de iridio(I) $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$. Así, la reacción del compuesto **1** con medio equivalente de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ en CH_2Cl_2 y a temperatura ambiente conduce a la formación del complejo de iridio(III) $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{NSiN})(\text{coe})]$ (**2**). El complejo **2** ha sido aislado como un sólido amarillo con un rendimiento del 82 % (Esquema 3). La reacción de formación de **2** conlleva la ruptura de los dos enlaces puente Ir-Cl-Ir presentes en el dímero metálico de partida y la coordinación de los ligandos N-heterocíclicos del compuesto **1** al centro metálico a través de los átomos de nitrógeno, acompañado de la disociación de uno de los ligandos *coe*. Finalmente, la formación de **2** requiere la adición oxidante del enlace Si-H del ligando NSiN sobre el centro metálico, produciéndose la oxidación del iridio(I) a iridio(III) (Esquema 3).



Esquema 3. Mecanismo propuesto para la formación del complejo **2**

El tratamiento del compuesto **2** con un equivalente de $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{CO}_2)$ en CH_2Cl_2 y en ausencia de luz conduce a la formación de un sólido blanco que ha sido caracterizado como el complejo de iridio(III) $[\text{Ir}(\text{H})(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{NSiN})(\text{coe})]$ (**3**) (Esquema 4) con un rendimiento del 77%. Dicha reacción tiene lugar a través de un proceso de transmetalación, produciéndose el intercambio del ligando cloruro por el ligando trifluoroacetato; y por consiguiente, durante la misma no se produce ningún cambio en el estado de oxidación del metal. El proceso se ve favorecido por la precipitación de $\text{AgCl}(\text{s})$.



Esquema 4. Preparación del precursor catalítico $[\text{Ir}(\text{H})(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{NSiN})(\text{coe})]$ (**3**)

Los complejos **2** y **3** han sido caracterizados por comparación de sus espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si con los datos bibliográficos.¹¹ A continuación se realiza una descripción del espectro de RMN de ^1H del complejo **2** en CD_2Cl_2 . En la zona de protones aromáticos se observan cuatro *pseudo*-dobletes y dos singletes que integran cada uno para un protón, correspondientes a los protones CH de cada anillo heterocíclico, lo cual indica la no equivalencia de los dos anillos heterocíclicos y está de acuerdo con la estructura propuesta para dicho complejo (Figura 5).

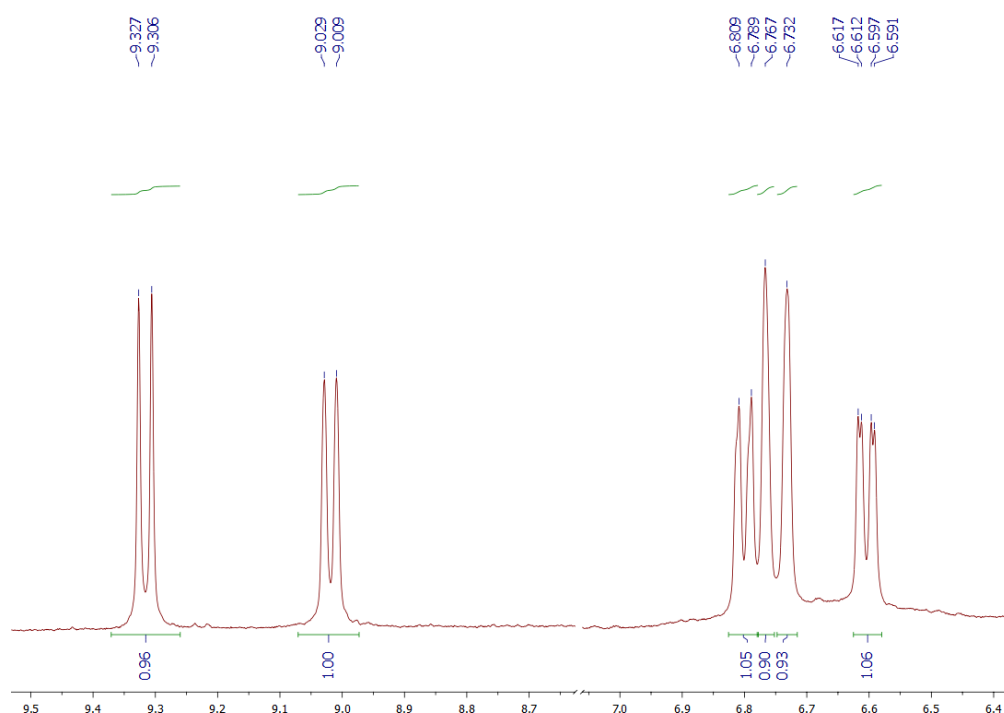


Figura 5. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2**: zona de protones aromáticos

Por otro lado, las señales correspondientes a los protones olefínicos del ligando cicloocteno coordinado al centro metálico se observan como dos multipletes a δ 3.49 y 4.39 ppm, que integran para un protón cada uno.

También se observan dos singletes que aparecen a δ 2.32 y 2.26 ppm, que se asignan a los grupos metilo de ambos heterociclos y que integran para tres protones cada uno, lo cual está de acuerdo con la no equivalencia de los dos anillos N-heterocíclicos (Figura 6). Los protones del grupo metilo unido directamente al átomo de silicio aparecen como un singlete a δ 0.69 ppm. Por último, aparece un singlete en la

zona de campo alto (δ -15.41 ppm) que integra para un protón, y que corresponde al hidruro metálico (Ir-H).

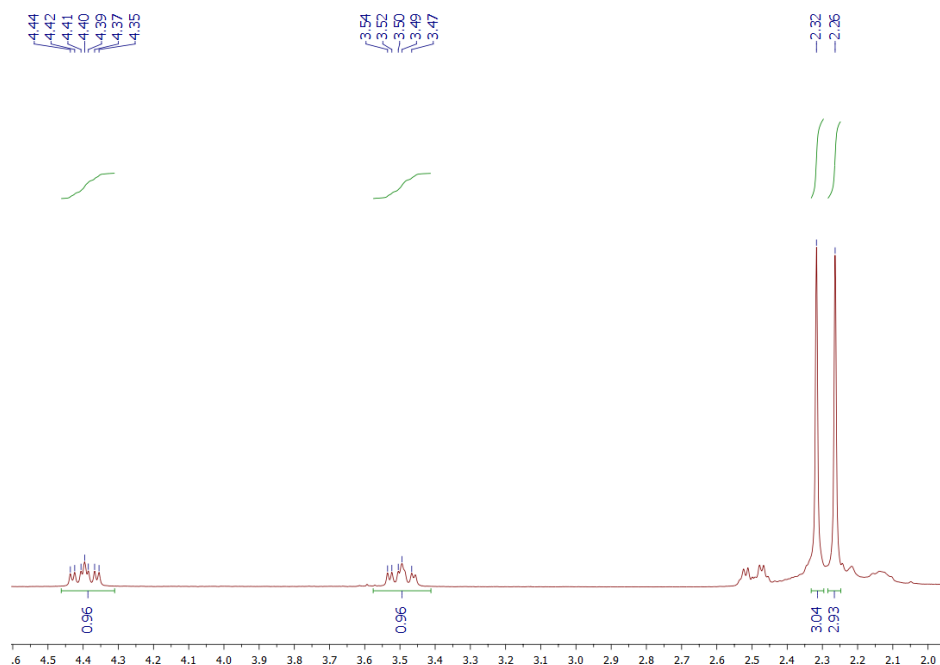


Figura 6. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2**: zona de CH olefínicos y del py-
CH₃

Los espectros de RMN de ^1H del compuesto **3** son similares a los del complejo **2**, aunque existen diferencias respecto a sus desplazamientos químicos (ver parte experimental, Figura 7). Esta similitud no es sorprendente pues ambas sustancias sólo se diferencian en que el complejo **3** contiene un ligando trifluoroacetato en lugar de cloruro. Así, por ejemplo, en el espectro de RMN de ^1H de **3** la señal del ligando hidruro aparece a δ -14.79 ppm, desplazada a un campo más bajo que en el compuesto **2** (δ -15.41 ppm).

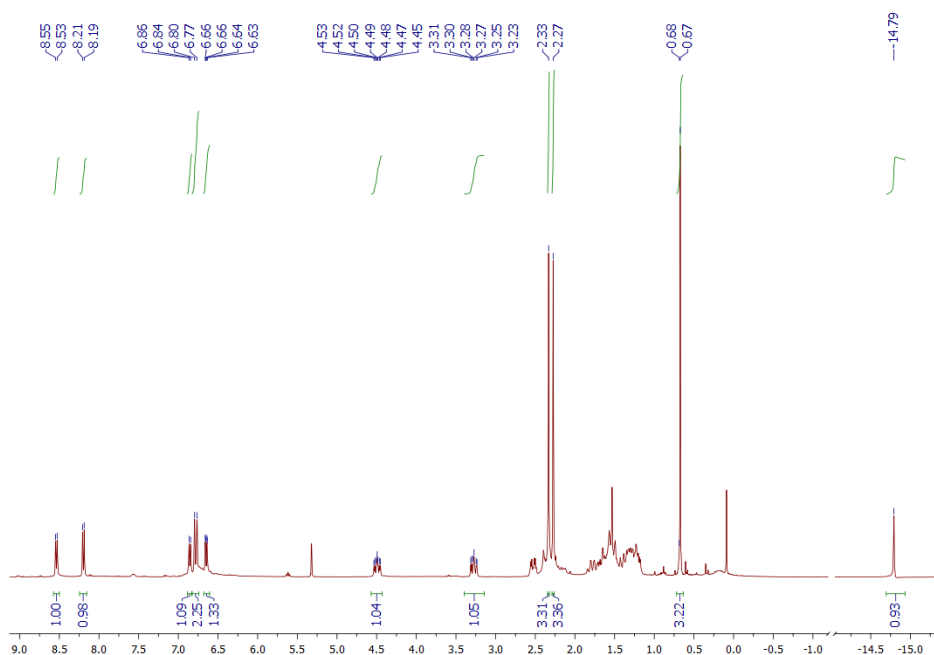


Figura 7. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3**

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN de los compuestos **2** y **3** en CD_2Cl_2 están de acuerdo con la estructura propuesta para estas especies en los esquemas 3 y 4. Así pues, en ambos casos se observan diez señales en la zona de carbonos aromáticos, que corresponden a los cinco carbonos de los dos anillos heterocíclicos. Cuatro de ellas corresponden a los carbonos cuaternarios (fase negativa), es decir, los dos carbonos *ipso* de cada anillo (**2**: δ 167.2, 165.5 y δ 154.4, 153.8 ppm; **3**: δ 166.8, 165.1 y 154.7, 154.1 ppm), siendo los más desapantallados los enlazados a los átomos de oxígeno. Además, se observan dos señales en torno a δ 68.0 ppm, correspondientes a los carbonos olefínicos, esto es, a un desplazamiento mucho menor del que se esperaría para carbonos sp^2 como consecuencia de la retrodonación del metal sobre el doble enlace. Por último, también se observa una señal a campo alto (**2**: δ -0.6 ppm; **3**: δ -1.8 ppm) asignada al átomo de carbono del grupo metilo unido al átomo de silicio (Figura 8).

La asignación de estas señales ha sido corroborada mediante experimentos como HSQC, que correlaciona núcleos de ^1H y ^{13}C unidos directamente; y HMBC, donde la correlación es a dos o más enlaces.

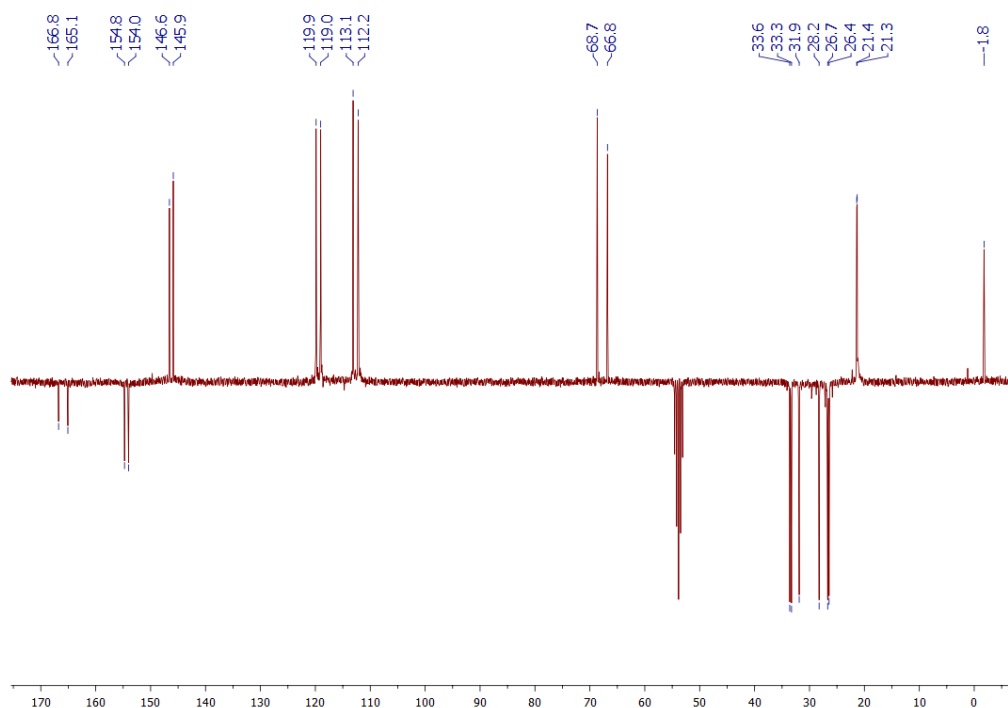


Figura 8. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT del compuesto **3**

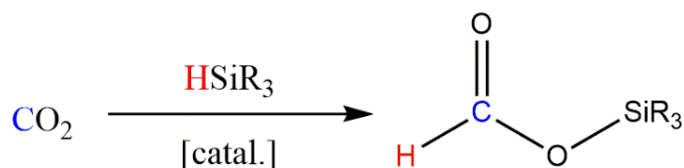
En el espectro de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **2** se observa un singlete a δ 31.0 ppm (*Si*-Me) que presenta una correlación con los protones del grupo metilo unido a silicio en el experimento HMBC ^1H - ^{29}Si . Por otro lado, el espectro de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **3** en CD_2Cl_2 presenta una única señal a δ 26.4 ppm correspondiente al átomo de silicio unido al centro metálico, claramente desplazada a campo alto con respecto a la observada para el compuesto **2**.

Finalmente, el espectro de ^{19}F RMN del compuesto **3** en CD_2Cl_2 presenta una señal a δ -74.6 ppm, lo cual confirma la presencia del ligando trifluoroacetato (CF_3CO_2^-) en el complejo.

2.2. Estudio de la influencia del silano en la hidrosililación del CO_2 catalizada por el complejo 3

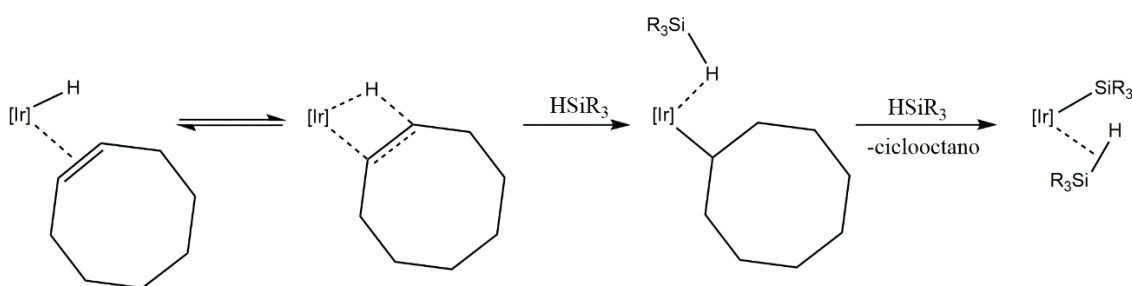
Uno de los objetivos científicos de este trabajo es estudiar la influencia de la naturaleza del hidrosilano en la actividad y selectividad de procesos de hidrosililación de CO_2 catalizados por el complejo **3**. Para ello se ha realizado el estudio mediante espectroscopía RMN de ^1H de la reacción de hidrosililación de dióxido de carbono con

diferentes silanos, HSiMe_2Ph , HSiMePh_2 y HSiEt_3 , y el siloxano $\text{HSiMe(OSiMe}_3)_2$ en presencia de cantidades catalíticas del compuesto **3** (10 mol %). En todos los estudios se ha utilizado el compuesto hexametilbenceno como referencia interna.



Esquema 5. Reacción de hidrosililación del CO_2

En todas las reacciones estudiadas se observa, en las primeras etapas de reacción, la aparición de una resonancia a δ 1.50 ppm correspondiente a ciclooctano y la desaparición de la resonancia correspondiente al hidruro en el complejo **3**. La formación de ciclooctano se explica mediante un proceso de dos pasos: i) la inserción del ligando *coe* en el enlace M-H, para generar una especie metal-ciclooctilo; y ii) una transferencia de hidrógeno del enlace Si-H al ligando ciclooctilo, liberando ciclooctano, para dar lugar a la formación de la especie activa (Esquema 6).¹²



Esquema 6. Mecanismo de activación del catalizador ($[\text{Ir}] = [\text{Ir}(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{NSiN})]$)

El estudio de la reacción del CO_2 (3 bar) con HSiMe_2Ph (0.14 mmol) en presencia del complejo **3** como precursor catalítico (10 mol %) en C_6D_6 a 328 K evidencia la formación del sililformiato correspondiente, $\text{Me}_2\text{PhSiOCHO}$, resultado de la hidrosililación del dióxido de carbono. Este compuesto se observa desde los primeros minutos de la reacción, y su concentración aumenta paulatinamente con el tiempo, dicha sustancia ha sido identificada por la resonancia característica del protón del grupo

¹² A. Julián, V. Polo, E. A. Jaseer, F. J. Fernández-Álvarez, L. A. Oro, *ChemCatChem*, 2015, 7, 3895-3902.

formiato *OCHO* que aparece como un singlete a δ 7.72 ppm (Figura 9). Esta señal correlaciona en el experimento HSQC con una resonancia que aparece δ 160.3 ppm en el espectro de ^{13}C .^{5a} La reacción es muy selectiva hacia la formación del sililformiato. Así, a las seis horas, cuando todo el silano se ha consumido, se observa un rendimiento superior al 90% en la formación de dicho sililformiato. En consonancia con lo anterior, los espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ presentan una señal mayoritaria a δ 12.95 ppm debida al sililformiato, y una señal a δ -1.38 ppm correspondiente a la especie $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{O}$.

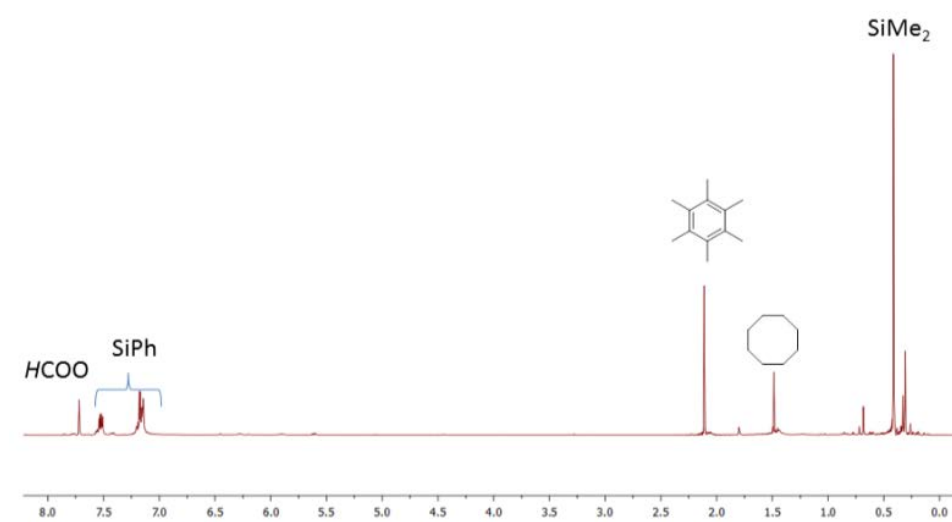


Figura 9. Espectro de RMN de ^1H de la reacción de hidrosililación de CO_2

Cuando se emplea en las mismas condiciones de reacción HSiMePh_2 en lugar de HSiMe_2Ph , se observa que la reacción transcurre de forma similar, pero a menor velocidad, de tal forma que a las seis horas aún quedaba un 35% del silano de partida, siendo necesarias 20 horas para alcanzar la conversión total del silano. Esta reacción también demuestra ser altamente selectiva, obteniéndose mayoritariamente el producto de hidrosililación de CO_2 , es decir, el derivado $\text{Ph}_2\text{MeSiOCHO}$, cuyo protón del grupo sililformiato en este caso aparece a δ 7.89 ppm. Esta señal correlaciona en el experimento HSQC con una resonancia que aparece δ 160.0 ppm en el espectro de ^{13}C .^{5b} La selectividad de esta reacción se ve corroborada mediante el experimento de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, en el cual se observa una señal mayoritaria a δ 1.48 ppm, que está correlacionada en un experimento ^1H - ^{29}Si HMBC con una señal que aparece a δ 7.89

ppm en el espectro de ^1H , y que corresponde al protón unido al átomo de carbono del grupo formiato. Además, aunque minoritaria, se observa otra señal que aparece a δ -9.6 ppm, y que está asociada a un singlete que aparece a δ 0.54 ppm en el espectro de ^1H y que se asigna a la especie $(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{O}$ (Figura 10).

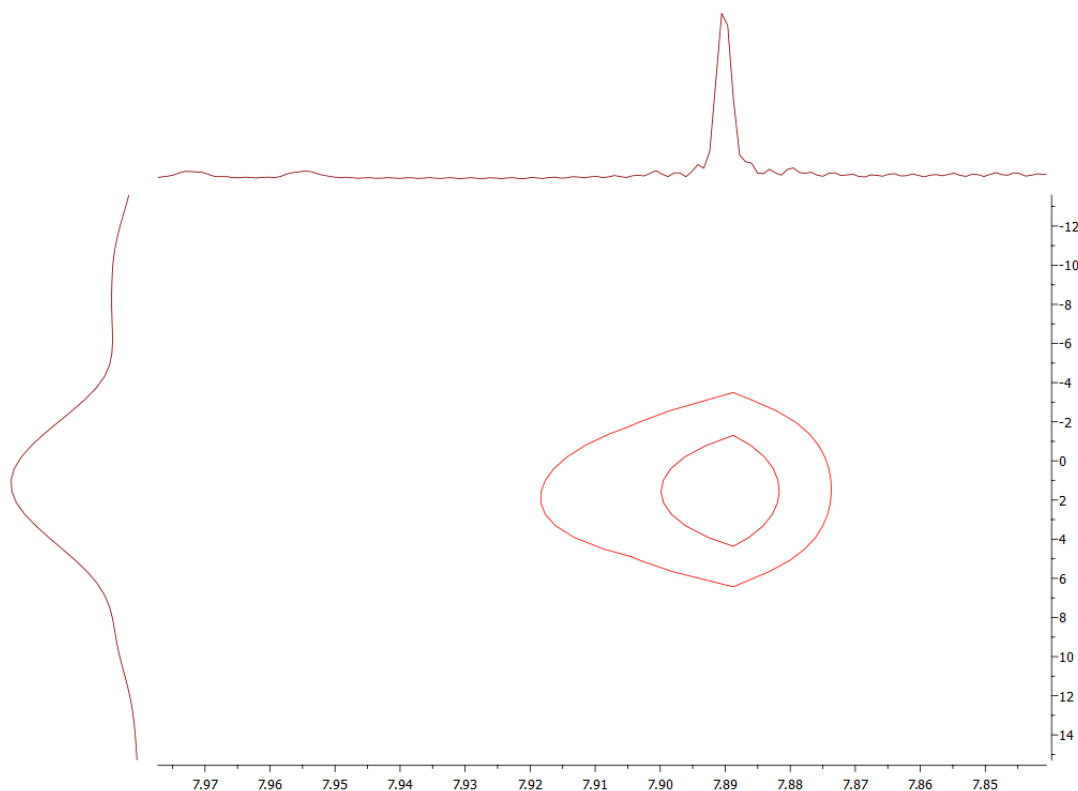


Figura 10. Espectro ^1H - ^{29}Si HMBC de la reacción con HSiMePh_2

En el caso del HSiEt_3 , se observa que la reacción transcurre muy lentamente, así pues a las seis horas sólo había reaccionado el 40% del silano de partida. Además, de acuerdo a los experimentos de ^1H y ^{29}Si , esta reacción es menos selectiva, observándose las señales del producto hidrosililación de CO_2 junto con las del producto de hidrosililación del sililformiato (bis-sililacetal), silano de partida y siloxano (Esquema 1).

Finalmente, se realizó el estudio de la reacción de CO_2 (3 bar) con $\text{HSiMe(OSiMe}_3)_2$ en presencia del complejo **3** como precursor catalítico (10 mol %) en C_6D_6 a 328 K. La reacción es más rápida que las anteriores, pues al cabo de dos horas no se observa siloxano de partida, obteniéndose selectivamente el correspondiente producto de hidrosililación. La selectividad de esta reacción se ve corroborada mediante el experimento de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, en el cual se observan dos señales correspondientes a los

silicios del producto de hidrosililación a δ 10.70 ppm y δ -58.21 ppm, asignadas a los átomos de silicio OSiMe₃ y SiMe, respectivamente. La señal correspondiente al grupo SiMe está correlacionada en un experimento ¹H-²⁹Si HMBC con el protón del grupo formiato que aparece a δ 7.68 ppm en el espectro de ¹H.^{10a}

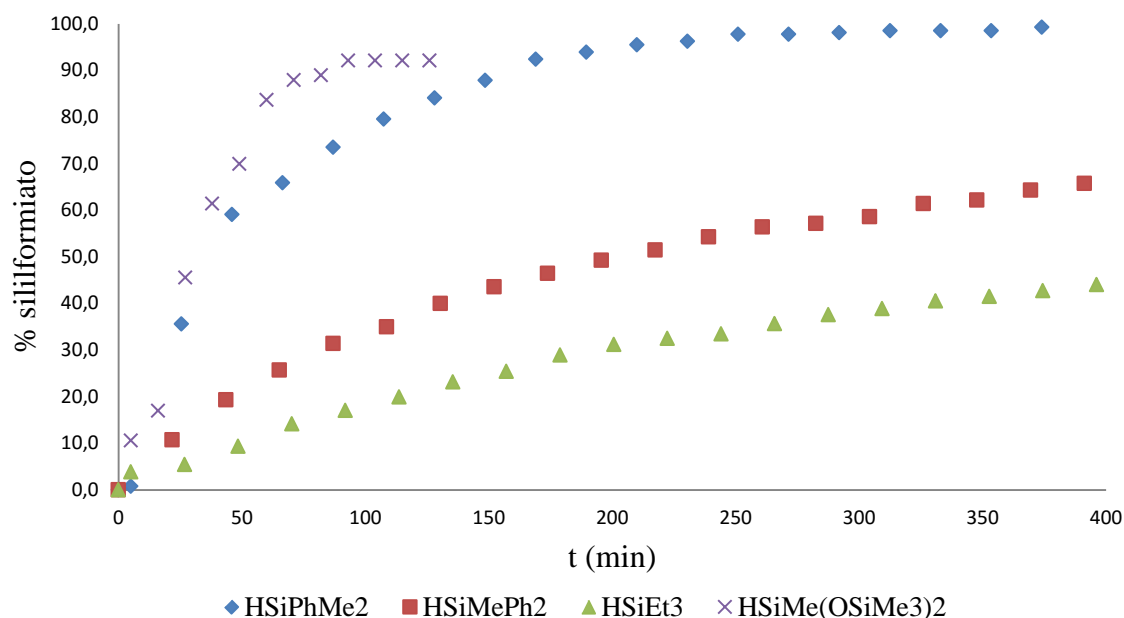


Figura 11. Representación de la concentración de sililformiato (%) respecto al tiempo (min) en la reacción de CO₂ (3 bar, 328 K) con distintos silanos en presencia del compuesto **3** (10 mol%), empleando hexametilbenceno como patrón interno

La Figura 11 muestra la variación de la concentración de sililformiato frente al tiempo en la reacción de hidrosililación de CO₂ para diferentes silanos, empleando el compuesto **3** como precursor catalítico. El análisis de dicha figura permite concluir que la naturaleza del silano influye en la actividad del proceso de hidrosililación. Así, se ha encontrado el siguiente orden decreciente de actividad:



Además, como se ha descrito anteriormente, no sólo la actividad, sino también la selectividad se ve afectada por el tipo de silano empleado. Se ha encontrado que el compuesto HSiEt₃ no sólo es el menos activo entre estos silanos, sino que además es el menos selectivo. Asimismo, el HSiMe₂Ph es más activo que HSiMePh₂, aunque ambos presentan una selectividad similar. Lo cual podría indicar que el empleo de un silano de

menor tamaño produce un aumento de la actividad en la hidrosililación; es decir, el efecto estérico es un factor importante en dicho proceso. No obstante, el hecho de que la reacción con $\text{HSiMe(OSiMe}_3)_2$ sea la más rápida, podría indicar que el efecto electrónico es también un factor de gran importancia en este tipo de reacciones. De hecho, estudios teóricos previamente publicados indican que la mayor barrera energética del proceso de hidrosililación corresponde a la activación del enlace Si-H del silano.^{10a, 12}

2.3. Reacción de $^{13}\text{CO}_2$ con HSiMe_2Ph en presencia del complejo 3

Con el objeto de identificar posibles intermedios de reacción en este proceso catalítico, se decidió estudiar la reacción de $^{13}\text{CO}_2$ con HSiMe_2Ph , ya que dicho silano es suficientemente activo y además, la simplicidad de sus señales permite seguir la reacción fácilmente mediante RMN de ^1H . El seguimiento de dicha reacción permite comprobar que a los veinte minutos de reacción se observa la aparición de un doblete centrado a δ 7.72 ppm ($^1J_{\text{C-H}} = 224$ Hz) correspondiente al protón de $\text{Me}_2\text{PhSiO}^{13}\text{CHO}$. Según transcurre la reacción se observa el aumento de intensidad de esta señal, así como la desaparición del silano de partida. Al cabo de una hora ya se ha transformado el 60% del silano en el sililformiato correspondiente.

Por otro lado, en la zona de hidruros, se observa la señal del precursor catalítico a δ -14.42 ppm junto a dos señales nuevas que aparecen como dos dobletes por acoplamiento con ^{13}C a δ -15.74 ppm ($J_{\text{C-H}} = 7.5$ Hz) y δ -17.34 ppm ($J_{\text{C-H}} = 5.7$ Hz) (Figura 12).

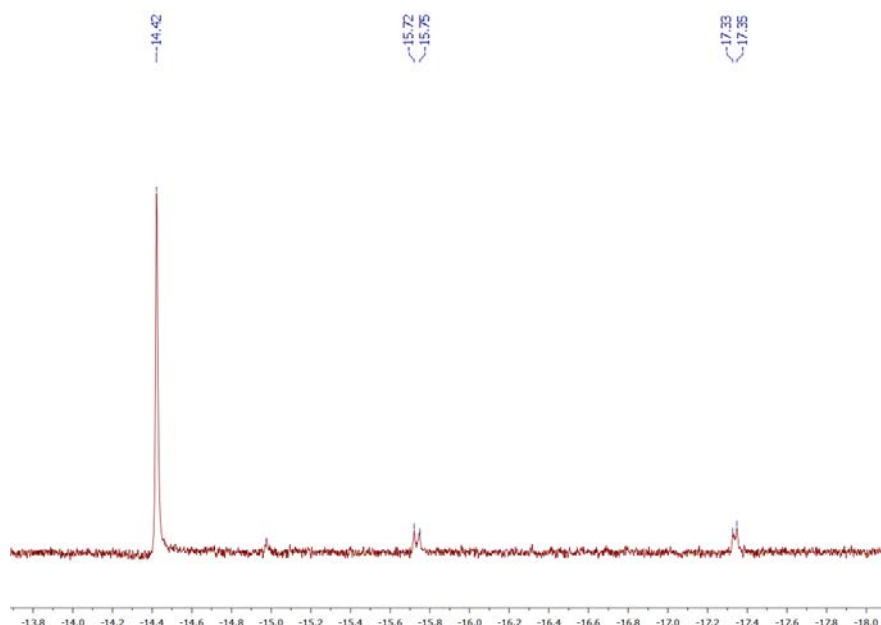


Figura 12. Zona de hidruros

El valor de estas constantes de acoplamiento indica que la molécula de $^{13}\text{CO}_2$ está coordinada al metal por el átomo de carbono y en disposición *cis* con respecto al hidruro. A medida que avanza la reacción se observa que la señal a δ -15.74 ppm crece en intensidad para luego permanecer constante, mientras que la señal que aparece a δ -17.34 ppm desaparece gradualmente, al igual que la correspondiente al hidruro del precursor catalítico **3** (Figura 13).

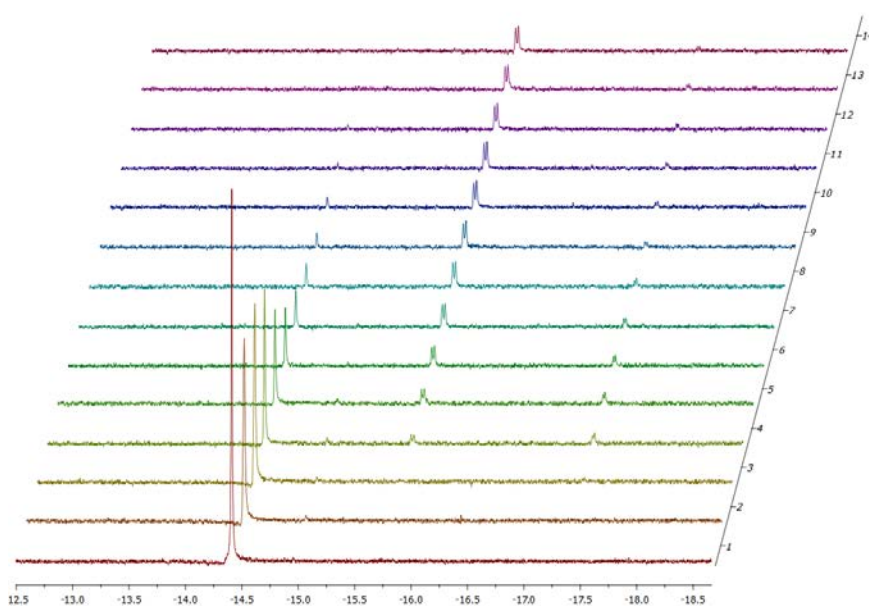


Figura 13. Evolución del espectro a lo largo del tiempo en la zona de hidruros

Al final del experimento sólo se observa una señal en la zona de hidruros, en concreto la que aparece como un doblete a δ -15.74 ppm. Cabe destacar que en los espectros ^1H - ^{13}C HMBC esta señal está correlacionada con un singlete que se observa a δ 167.1 ppm y que por su fase en el experimento APT, se asigna a un carbono cuaternario (Figura 14). Es importante señalar que esta especie es bastante estable por lo que, de acuerdo con la bibliografía,^{13,14} se proponen las estructuras que aparecen en la Figura 15 como una de las posibles interpretaciones.

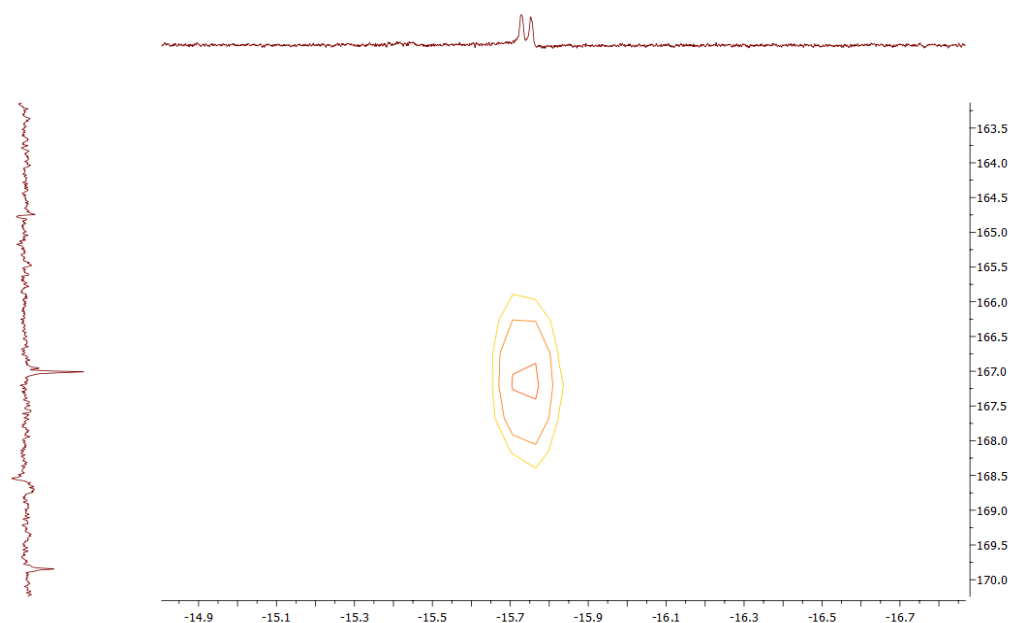


Figura 14. Experimento ^1H - ^{13}C HMBC

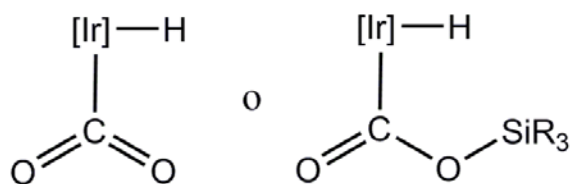


Figura 15. Estructuras posibles para la especie observada

¹³ M. Feller, U. Gellrich, A. Anaby, Y. Diskin-Posner, D. Milstein, J. Am. Chem. Soc. 2016, 136, 6445-6454.

¹⁴ J. Langer, W. Imhof, M. J. Fabra, P. García-Orduña, H. Görls, F. J. Lahoz, L. A. Oro, M. Westerhausen, Organometallics, 2010, 29, 1642-1651.

3. Conclusiones

Se han cumplido los objetivos académicos y científicos propuestos. Así pues, en este trabajo se ha estudiado la actividad del compuesto **3** como precursor catalítico en reacciones de hidrosililación de dióxido de carbono. Se ha demostrado que la actividad y la selectividad de dicho proceso dependen de la naturaleza del silano utilizado. Aunque es difícil establecer una regla general para explicar los factores que determinan la actividad y selectividad de los silanos empleados, todo parece indicar que se debe a una combinación de factores tanto estéricos como electrónicos.

Se ha podido identificar los productos finales de cada una de las reacciones catalíticas haciendo uso de distintos experimentos de espectroscopía de RMN.

Además, se ha estudiado la reacción de HSiMe_2Ph con $^{13}\text{CO}_2$, en presencia de cantidades catalíticas de **3**, lo que ha permitido identificar un complejo con una molécula de $^{13}\text{CO}_2$ coordinada al metal en posición *cis* al hidruro. Aunque no se ha podido determinar la estructura de dicha especie, los resultados encontrados en este trabajo, su estabilidad y el hecho de que aunque en pequeña concentración se observe en todas las reacciones estudiadas, animan a continuar investigando con el objetivo de determinar su estructura.

4. Parte Experimental

Información general. Todos los experimentos fueron llevados a cabo con rigurosa exclusión de aire utilizando técnicas de Schlenk y línea de Argón/vacío, y caja seca MBraun cuando fue necesario. Los disolventes fueron secados y destilados mediante procedimientos habituales y recogidos bajo atmósfera de Argón o en su caso fueron purificados mediante un sistema de purificación de disolventes.

Los espectros de RMN fueron realizados en cualquiera de los siguientes instrumentos: Bruker ARX 300 MHz, Bruker Avance 300 MHz o Bruker Avance 400 MHz. Los desplazamientos químicos, expresados en ppm, fueron referenciados con respecto a picos residuales del disolvente deuterado.

Síntesis de 4-metilpiridin-2-olato de litio. Se disuelve 4-metil-2-hidroxi-piridina (2.000 g, 18.32 mmol) en THF (40 mL) en un Schlenk a -78°C. A continuación, se añade lentamente una cantidad equivalente de ⁿBuLi 1.6 M (11.5 mL, 18.32 mmol), bajo agitación. Puesto que en la reacción se desprende butano, se conecta un borboteador al Schlenk. Después de 10 minutos, se deja reaccionar 90 minutos adicionales a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, se decanta eliminando el sobrenadante, y el sólido blanco formado se lava con pentano (2 x 20 mL), y se seca a vacío.

Síntesis de bis(4-metilpiridin-2-iloxi)metilsilano (1). Sobre una disolución en THF del compuesto anterior (1.700 g, 14.90 mmol), se añade, lentamente, una disolución de Cl₂SiMeH (0.87 mL, 7.07 mmol) en THF a -78°C bajo agitación. Después de 10 minutos de reacción, se continúa a temperatura ambiente durante otros 90 minutos. El disolvente es luego eliminado a vacío; y el residuo, extraído con pentano (2 x 20 mL) para obtener un líquido incoloro. Este líquido ha sido caracterizado mediante espectroscopía RMN como el compuesto **1**. Rendimiento: 1.190 g (68%). ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.87 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H, *CH*-py), 6.48 (s, 2H, *CH*-py), 6.26 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H, *CH*-py), 6.13 (c, *J* = 1.5 Hz, 1H, Si-*H*), 1.74 (s, 6H, py-CH₃), 0.88 (d, *J* = 1.5 Hz, 3H, Si-CH₃). ¹³C{¹H} RMN (75 MHz, C₆D₆): δ 162.9 (s, C_{ipso}-py-O), 150.8 (s, C_{ipso}-py-CH₃), 146.8 (s, py), 118.8 (s, py), 113.0 (s, py), 20.5 (s, CH₃-py), -0.6 (s, Si-CH₃). ²⁹Si{¹H} RMN (59.6 MHz, C₆D₆): δ -18.2 (s, Si-H).

Síntesis de [Ir(Cl)(H)(NSiN)(coe)] (2). Sobre una disolución de [Ir(μ-Cl)(coe)₂]₂ (1.100 g, 1.23 mmol) en diclorometano (15 mL) se añade una disolución del compuesto **1** (0.606 g, 2.46 mmol) en CH₂Cl₂ (5 mL). Se deja reaccionar durante 90 minutos bajo agitación a temperatura ambiente. Posteriormente, se elimina el disolvente a vacío; y el sólido resultante, se lava con hexano (2 x 4 mL) y es llevado a sequedad para dar un sólido aceitoso, que es lavado con pentano (6 mL) y se seca a vacío obteniendo así un sólido amarillento. Este sólido ha sido caracterizado mediante espectroscopía RMN como el compuesto **2**. Rendimiento: 1.210 g (82%). ¹H RMN (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 9.32 (d, *J* = 6.3 Hz, 1H, *CH*-py), 9.02 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H, *CH*-py), 6.80 (m, 1H, *CH*-py), 6.75 (m, 2H, *CH*-py), 6.60 (m, 1H, *CH*-py), 4.39 (m, 1H, =CH-coe), 3.49 (m,

1H, =CH-coe), 2.48 (m, 1H, CH₂-coe), 2.32 (s, 3H, CH₃-py), 2.26 (s, 3H, CH₃-py), 1.45 (m, 11H, CH₂-coe), 0.69 (s, 3H, SiCH₃), -15.41 (s, 1H, Ir-H). ¹³C{¹H} RMN (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 167.2, 165.5 (s, C_{ipso}-py-O), δ 154.4, 153.8 (s, C_{ipso}-py-CH₃), 119.6, 118.8, 112.7 (s, CH-py), 111.8 (s, CH-py), 68.3, 65.2 (s, =CH-coe), 34.1, 33.4, 32.0, 28.8, 26.7, 26.4 (s, CH-coe), 21.3, 21.2 (s, CH₃-py), -0.6 (s, SiCH₃). ²⁹Si RMN (HMBC ¹H-²⁹Si): δ 31.0 (Si-Me).

Síntesis de [Ir(H)(CF₃CO₂)(NSiN)(coe)] (3). Sobre una disolución de [Ir(Cl)(H)(NSiN)(coe)] (0.490 g, 0.82 mmol) en diclorometano (15 mL), preparada en un Schlenk protegido de la luz, se añade trifluoroacetato de plata (0.181 g, 0.82 mmol). La mezcla resultante se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante una hora. Transcurrido ese tiempo, la suspensión se filtra a través de Celite, obteniéndose una disolución de color ámbar. El disolvente se elimina a vacío; y el sólido resultante se lava con hexano (8 mL) y se lleva a sequedad, para dar un sólido aceitoso, que a su vez es lavado con pentano (10 mL), para dar un sólido blanco que se seca a vacío. Este sólido ha sido caracterizado mediante espectroscopía RMN como el compuesto **3**. Rendimiento: 0.427 g (77%). ¹H RMN (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.54 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, CH-py), 8.20 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H, CH-py), 6.86 (m, 1H, CH-py), 6.79 (m, 1H, CH-py), 6.77 (m, 1H, CH-py), 6.65 (m, 1H, CH-py), 4.49 (m, 1H, =CH-coe), 3.27 (m, 1H, =CH-coe), 2.53 (m, 1H, CH₂-coe), 2.33 (s, 3H, CH₃-py), 2.28 (s, 3H, CH₃-py), 1.87 – 1.14 (m, 11H, CH₂-coe), 0.67 (s, 3H, Si-CH₃), -14.79 (s, 1H, Ir-H). ¹³C{¹H} RMN (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 166.8, 165.1 (s, C_{ipso}-py-O), 154.7, 154.1 (s, C_{ipso}-py-CH₃), 146.6, 145.9, 119.9, 119.0, 113.1, 112.2 (s, CH-py), 68.7, 66.8 (s, CH-coe), 33.6, 33.3, 31.9, 28.3, 26.7, 26.4 (s, CH₂-coe), 21.4, 21.3 (s, CH₃-py), -1.8 (s, Si-CH₃). ²⁹Si RMN (HMBC ¹H-²⁹Si): δ 26.4 (Si-CH₃). ¹⁹F RMN (282 MHz, CDCl₃, 298 K): δ -74.6 (s, CF₃CO₂).

Reacciones de Catálisis en tubo de media presión para RMN. En un tubo Young con tapón de teflón se añade el complejo **3** (9.46 mg, 0.014 mmol) y el patrón hexametilbenceno (2.52 mg, 0.016 mmol). A continuación se añade 0.5 mL de C₆D₆, y posteriormente la cantidad correspondiente de silano. Las cantidades de silano añadidas en cada caso son: HSiMe₂Ph (0.14 mmol, 22.3 μL), HSiMePh₂ (0.14 mmol, 28.6 μL),

HSiEt_3 (0.14 mmol, 21.7 μL) y $\text{HSiMe(OSiMe}_3)_2$ (0.14 mmol, 39.2 μL). Seguidamente el tubo es presurizado con CO_2 (3 bar, ver Figura 16) y calentado a 328 K. El transcurso de la reacción se monitoriza a través de RMN de ^1H .

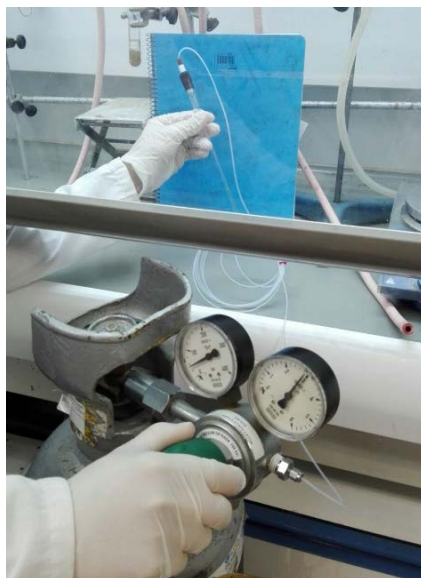


Figura 16. Sistema de presurización con CO_2